

PARENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SUZUKI, Shunichiro
SUZUKI & ASSOCIATES
Gotanda Yamazaki Bldg. 6F, 13-6,
Nishigotanda 7-chome
Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031
JAPON

| | |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 30 July 2001 (30.07.01) | |
| Applicant's or agent's file reference SF-747 | IMPORTANT NOTIFICATION |
| International application No. PCT/JP01/03894 | International filing date (day/month/year) 10 May 2001 (10.05.01) |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | Priority date (day/month/year) 10 May 2000 (10.05.00) |
| Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al | |

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|------------------------|---------------------------------|---|---|
| 10 May 2000 (10.05.00) | 2000-142327 | JP | 29 June 2001 (29.06.01) |

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Tessadel PAMPLIEGA *Tdp*

Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

SUZUKI, Shunichiro
SUZUKI & ASSOCIATES
Gotanda Yamazaki Bldg. 6F, 13-6,
Nishigotanda 7-chome
Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031
JAPON

Date of mailing (day/month/year)
15 November 2001 (15.11.01)

Applicant's or agent's file reference
SF-747

IMPORTANT NOTICE

International application No.
PCT/JP01/03894

International filing date (day/month/year)
10 May 2001 (10.05.01)

Priority date (day/month/year)
10 May 2000 (10.05.00)

Applicant
MITSUI CHEMICALS, INC. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
AE, AG, AL, AM, AP, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EA, EC, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG,

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 15 November 2001 (15.11.01) under No. WO 01/85880

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.91.11

E P . U S

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

| | | |
|---------------------------------------|--|-----------------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 S F - 7 4 7 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。 | |
| 国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 3 8 9 4 | 国際出願日 (日.月.年) 1 0 . 0 5 . 0 1 | 優先日 (日.月.年) 1 0 . 0 5 . 0 0 |
| 出願人 (氏名又は名称) 三井化学株式会社 | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl¹ C10M143/00, // C10N30/02, C10N30/08, C10N40/25, C08F210/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl¹ C10M101/00-C10M177/00, C10N10/00-C10N80/00,
C08F4/60-C08F4/70, C08F6/00-C08F246/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922年-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971年-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994年-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996年-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI / L (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | US, 3697429, A (Esso Research and Engineering Company), 10. Oct. 1972 (10. 10. 72), 特許請求の範囲、2欄45-56行、4欄51-67行、8欄30-33行、 表2、表3 &JP, 47-177, A &DE, 126952, A &FR, 2093989, A &GB, 1337475, A | 1-13 |
| P, X | JP, 2000-198892, A (三井化学株式会社), 18. 7月. 2000 (18. 07. 00), 特許請求の範囲、【0094】-【0095】 (ファミリーなし) | 1-5, 7, 9-12 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 06. 01

国際調査報告の発送日

10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 耕一 氏

4V

9636

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| P, X | JP, 2000-191857, A (三井化学株式会社), 11. 7月, 2000 (11. 07. 00), 特許請求の範囲, 【0179】 (ファミリーなし) | 1-5, 7, 9-12 |
| P, X | JP, 2000-191855, A (三井化学株式会社), 11. 7月, 2000 (11. 07. 00), 特許請求の範囲, 【0176】 (ファミリーなし) | 1-5, 7, 9-12 |
| A | JP, 8-301934, A (昭和電工株式会社), 19. 11月, 1996 (19. 11. 96), 文献全体 (ファミリーなし) | 1-13 |
| A | EP, 129414, A1 (Esso Research and Engineering Company), 27. 12月, 1984 (27. 12. 84), 文献全体 &JP, 60-350009, A &JP, 6-41239, A &US, 4540753, A &US, 4792595, A &US, 4959436, A &DE, 3483497, A | 1-13 |



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 15 日 (15.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/85880 A1

(51) 国際特許分類: C10M 143/00 //
C10N 30:02, 30:08, 40:25, C08F 210/16

(KANESHIGE, Ryoussuke) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03894

(74) 代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2001 年 5 月 10 日 (10.05.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-142327 2000 年 5 月 10 日 (10.05.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP). ザルブリゾルコーポレーション (THE LUBRIZOL CORPORATION) [US/US]; 44092-2298 オハイオ州 ウィクリフ レークランド プールバード 29400 Ohio (US).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 岡田圭司 (OKADA, Keiji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 金重良輔

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VISCOSITY MODIFIER FOR LUBRICATING OIL AND LUBRICATING OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 潤滑油用粘度調整剤および潤滑油組成物

(57) Abstract: A lubricating oil composition which is excellent not only in low-temperature properties, oxidative stability, lubricity at high temperatures, and energy saving but in low-temperature handleability; and a viscosity modifier for lubricating oils which is used in the lubricating oil composition. The viscosity modifier is characterized by comprising a copolymer of (i) ethylene, (ii) an a-olefin having three or more carbon atoms, and (iii) a higher a-olefin in which the number of carbon atoms is 4 to 20 and is larger by at least one than that of the a-olefin having three or more carbon atoms, the copolymer being an ethylene/a-olefin copolymer (B) having the following properties (1) and (2): (1) the content of units derived from ethylene (i) is 40 to 80 wt.%, the content of units derived from the a-olefin having three or more carbon atoms (ii) is 15 to 59 wt.%, and the content of units derived from the higher a-olefin having 4 to 20 carbon atoms (iii) is 0.1 to 25 wt.% (the sum is 100 wt.%) and (2) the weight-average molecular weight (Mw) determined by GPC is 80,000 to 400,000 in terms of polystyrene.

[続葉有]

WO 01/85880 A1



(57) 要約:

低温特性、酸化安定性、高温での潤滑性および省燃費性に優れるとともに、低温での取扱い性にも優れた潤滑油組成物および該潤滑油組成物に使用される潤滑油用粘度調整剤を提供する。

(i)エチレンと、(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィンであって、前記炭素数3以上の α -オレフィンより炭素数が1以上大きい高級 α -オレフィンとの共重合体であって、

下記(1)～(2)の特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)からなることを特徴とする潤滑油用粘度調整剤；

(1)(i)エチレン含量が40～80重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が15～59重量%、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン含量が0.1～25重量%であり(合計で100重量%)、

(2)GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が80,000～400,000である。

明 細 書

潤滑油用粘度調整剤および潤滑油組成物

技 術 分 野

本発明は、潤滑油用粘度調整剤および潤滑油組成物に関し、詳しくは、低温特性に優れるとともに、低温でのハンドリング性に優れた潤滑油組成物が得られるような潤滑油用粘度調整剤およびこの粘度調整剤を含む潤滑油組成物に関する。

背 景 技 術

石油製品は一般に温度が変化すると粘度が大きく変化するが、例えば自動車用などの潤滑油はこの粘度の温度依存性が小さいことが好ましい。このため潤滑油には温度依存性を小さくする目的で、粘度指数向上効果を有するエチレン・ α -オレフィン系共重合体が配合剤として広く用いられている。

また潤滑油は、低温になると潤滑油中のワックス分が結晶固化し流動性を失う。このような固化温度を下げるために潤滑油には流動点降下剤も含まれており、この流動点降下剤は、潤滑油中のワックス分が結晶化することによる３次元ネットワークの形成を阻害し潤滑油の流動点を低下させる。

ところでエチレン・ α -オレフィン系共重合体と流動点降下剤とを含む潤滑油の低温特性の中で、高せん断速度下における粘度は潤滑油基材とエチレン・ α -オレフィン系共重合体との相溶性で決まるが、

低せん断速度下における粘度は、流動点降下剤の影響を強く受ける。また特定の組成のエチレン・ α -オレフィン系共重合体を用いると、流動点降下剤との相互作用により、流動点降下剤の効果が著しく低下することが知られている（US 3,697,429号、US 3,551,336号明細書参照）。

このため潤滑油、特に低温特性に優れることが要求される潤滑油に配合されるエチレン・ α -オレフィン系共重合体には、粘度指数向上効果に優れるとともに、流動点降下剤の働きを阻害しないことが求められる。

このような、流動点降下剤とエチレン・ α -オレフィン系共重合体との相互作用を防止するために、特定の重合装置と重合条件により得られる、不均一な組成分布を有するエチレン・ α -オレフィン系共重合体を粘度指数向上剤として用いることが提案されている（特開昭60-228600号公報参照）。しかしながら、せん断速度にかかわらず、優れた低温特性を有する潤滑油は得られていなかった。

また、潤滑油の低温特性を改良する方法として、エチレン含量の高いエチレン・プロピレン共重合体を粘度指数向上剤として添加する方法もあるが、エチレン含量を高めると、低温特性は向上するものの、粘度指数向上剤中のエチレンシーケンスが低温で結晶化してしまい、潤滑油組成物自体がゼリー状となり、取扱い性が低下することがあった。

また高いエチレン含量の共重合体を潤滑油用粘度調整剤として使用するのが適当である場合にも、該エチレン共重合体にわずかな組成分布などの広がりがあると、低温でのゼリー化などを起こす場合もあ

ったため、使用する共重合体の物性の許容範囲が広いとはいえず、性質を厳密にコントロールしておく必要がある場合があった。

本発明者は、このような状況において鋭意研究した結果、特定のエチレン・炭素数 3 以上の α -オレフィン・炭素数 4 以上の α -オレフィン共重合体を使用することにより、上記のような相互作用による流動点降下剤の効果の減少を生じることなく、しかも低温時の潤滑油基材との相溶性が調整され、あらゆるせん断速度領域で低温特性に優れるとともに、低温での取扱い性にも優れた潤滑油組成物が得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

本発明は、低温特性、酸化安定性、高温での潤滑性および省燃費性に優れるとともに、低温での取扱い性にも優れた潤滑油組成物および該潤滑油組成物に使用される潤滑油用粘度調整剤を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係る潤滑油用粘度調整剤は、

(i)エチレンと、(ii)炭素数 3 以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数 4 ~ 20 の高級 α -オレフィンであって、前記炭素数 3 以上の α -オレフィンより炭素数が 1 以上大きい高級 α -オレフィンとの共重合体であって、

下記(1)~(2)の特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体
(B)

からなることを特徴とする潤滑油用粘度調整剤；

(1)(i)エチレン含量が 40 ~ 80 重量%、(ii)炭素数 3 以上の α -

オレフィン含量が15～59重量%、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン含量が0.1～25重量%であり(合計で100重量%)、

(2)GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)が80,000～400,000である。

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、(3)M_w/M_nが2.4以下であるものが好ましい。

また、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、(4)DSCで測定した融点(T_m)が60℃以下であることが好ましい。

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を構成する(ii)炭素数3以上の α -オレフィンは、プロピレンが好ましい。また、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を構成する(iii)高級 α -オレフィンは、炭素数が6～20の範囲にあるものが好ましい。

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、特に(i)エチレン含量が60～80重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が18～34重量%、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン含量が0.5～20重量%であるものが好ましい。

本発明に係る潤滑油組成物は、(A)潤滑油基材と、(B)前記したエチレン・ α -オレフィン共重合体とを含み、

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を1～30重量%の割合で含有することを特徴としている。

本発明に係る潤滑油組成物は、(A)潤滑油基材と、(B)前記したエチレン・ α -オレフィン共重合体と、(C)流動点降下剤とを含み、

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を0.1～5重量%、

流動点降下剤（C）を0.05～5重量%の割合で含有することを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る粘潤滑油用粘度調整剤および潤滑油組成物について具体的に説明する。なお、本明細書においては、特に明示しない限り、材料の量、反応条件、分子量、炭素原子数などの実施例を除く全ての数値は、技術的に不明確にならない範囲で「約」という語を補って理解されることが好ましい。

潤滑油用粘度調整剤

本発明に係る潤滑油用粘度調整剤は、以下のような特性を有する
(i)エチレンと、(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィンであって、前記炭素数3以上の α -オレフィンより炭素数が1以上大きい高級 α -オレフィンとの共重合体
(B)（以後、本明細書では、単にエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)ということもある）からなる。

(ii)炭素数3以上の α -オレフィンとしては、具体的に、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセンおよび1-オクタデセンなどが挙げられる。これらのうちでも炭素数3～19のものが好ましく、特にプロピレンが好適である。

(iii)炭素数 4 ~ 20 の高級 α -オレフィン は、具体的に、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどが挙げられる。これらのうち、本発明では、炭素数 6 ~ 20、好ましくは 8 ~ 20、より好ましくは 12 ~ 20、さらに好ましくは 14 ~ 20 の高級 α -オレフィン が好ましい。このような炭素数であると、広いエチレン含量の範囲にわたって、潤滑油に配合したときに特に低温特性に優れたものを作製することができる。

なお、本発明の目的を損なわない範囲で、他のモノマーが共重合されていてもよいが、ポリエン化合物は共重合成分として含まないことが好ましい。この場合、共重合体は、耐熱性に優れており、特に酸化、着色などがなく、さらには潤滑油に配合した場合の潤滑性能の点で特に優れている。

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、(i)エチレン含量 (E : エチレンから導かれる繰り返し単位の含有割合) が 40 ~ 80 重量%、(ii)炭素数 3 以上の α -オレフィン含量 (炭素数 3 以上の α -オレフィンから導かれる繰り返し単位の含有割合) が 15 ~ 59 重量%、(iii)炭素数 4 ~ 20 の高級 α -オレフィン (以後、本明細書では HAO とすることもある) 含量 (HAO から導かれる繰り返し単位の含有割合) が 0.1 ~ 25 重量% の範囲にある (繰り返し単位の合計を 100 重量% とする)。

(i)エチレン含量

(i)エチレン含量は、40～80重量%、好ましくは60～80重量%である。

さらに、(i)エチレン含量は、好ましくは65～80重量%、より好ましくは68～77重量%にあり、特に好ましくは68～75重量%である。(iii)HAOの炭素数が4～11の場合、このような(i)エチレン含量の範囲が好ましい。

また(iii)HAOの炭素数が12～20の場合、(i)エチレン含量は、好ましくは65～80重量%、より好ましくは60～75重量%、さらに好ましくは60～70重量%であることが望ましい。

また、エチレン含量は、40～60重量%、好ましくは40～59重量%であることも好ましい態様である。この場合、(i)エチレン含量は、好ましくは40～55重量%、より好ましくは43～53重量%の範囲にあることが望ましい。(iii)HAOの炭素数が4～11のときは、このような(i)エチレン含量の範囲が好ましい。

また(iii)HAOの炭素数が12～20の場合、(i)エチレン含量は、好ましくは40～55重量%、より好ましくは40～50重量%の範囲にあることが望ましい。

(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量

(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量は、15～59重量%、好ましくは15～39重量%である。

(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量は、より好ましくは18～34重量%であり、さらに好ましくは20～31重量%である。(iii)HAOの炭素数が4～11の場合、このような(ii)炭素数3以上の α

-オレフィン含量が好ましい。

また、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量は、15～31重量%、より好ましくは18～28重量%であることも望ましい態様である。また(iii)HAOの炭素数が12～20の場合、このような(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が好ましい。

さらに(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量は、39～59重量%、好ましくは40～59重量%の範囲にある場合も好ましい態様である。この場合、(iii)HAOの炭素数が4～11のとき、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量は、好ましくは44～59重量%、より好ましくは40～50重量%の範囲にあることが望ましい。

さらにまた(iii)HAOの炭素数が12～20の場合、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量は、好ましくは40～53重量%、より好ましくは40～50重量%であることが望ましい。

(iii)HAO含量

(iii)HAO含量は、0.1～25重量%、好ましくは0.5～20重量%の範囲にある。(iii)HAOの炭素数が4～11のとき、(iii)HAO含量は0.5～15重量%であることが好ましく、0.5～10重量%、特に好ましくは0.5～7重量%の範囲にある。(iii)HAOの炭素数が12～20のとき、(iii)HAO含量は7～20重量%であることが好ましく、特に10～20重量%の範囲にあることが好ましい。

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)としては、たとえば(i)エチレン含量が60～80重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が15～39重量%、(iii)HAO含量が0.5～2

0重量%の範囲にある態様(B-1)が好ましく、そのなかでも(i)エチレン含量が65~80重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量18~34重量%、(iii)HAO含量が0.5~7重量%であることが好ましく、さらに(i)エチレン含量68~77重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が20~31重量%、(iii)HAO含量が0.5~7重量%であることがより好ましい。(iii)HAOの炭素数が4~11の場合、このような組成のエチレン・ α -オレフィン共重合体(B-1)が好ましい。

また、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)としては、たとえば(i)エチレン含量が60~75重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が15~31重量%、(iii)HAO含量が7~20重量%の範囲にある態様(B-2)も好ましく、そのなかでも(i)エチレン含量が60~70重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量18~28重量%、(iii)HAO含量が10~20重量%であることが好ましい。(iii)HAOの炭素数が12~20の場合、このような組成のエチレン・ α -オレフィン共重合体(B-2)が好ましい。

さらに、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)の好ましい別態様としては、たとえば(i)エチレン含量が40~59重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が39~59重量%、(iii)HAO含量が0.5~20重量%の範囲にある態様(B-3)も好ましく、そのなかでも(i)エチレン含量が40~55重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が44~59重量%、(iii)HAO含量が0.5~15重量%であることが好ましく、特に(i)エチレン含量が43~53重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が46~56重量%、

(iii) H A O 含量が 0.5 ~ 7 重量%であることが好ましい。(iii) H A O の炭素数が 4 ~ 11 の場合、このような組成のエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B-3) が好ましい。

さらにまた、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) としては、たとえば (i) エチレン含量が 40 ~ 55 重量%、(ii) 炭素数 3 以上の α -オレフィン含量が 40 ~ 53 重量%、(iii) H A O 含量が 7 ~ 20 重量%の範囲にある態様 (B-4) も好ましく、そのなかでも (i) エチレン含量が 40 ~ 50 重量%、(ii) 炭素数 3 以上の α -オレフィン含量が 40 ~ 50 重量%、(iii) H A O 含量が 10 ~ 20 重量%であることが好ましい。(iii) H A O の炭素数が 12 ~ 20 の場合、このような組成のエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B-4) が好ましい。

これらのうち、(i) エチレン含量が 60 ~ 80 重量%、(ii) 炭素数 3 以上の α -オレフィン含量が 15 ~ 39 重量%、(iii) H A O 含量が 10 ~ 20 重量%の範囲にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B-1) が好ましい。

本発明で使用される (i) エチレンと (ii) 炭素数 3 以上の α -オレフィンと (iii) 炭素数 4 ~ 20 以上の高級 α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、以上のような組成を有していると、十分な低温特性を有し、かつ低温での取扱い性に優れた潤滑油組成物を得ることができる。

また使用する共重合体は、分子間組成分布などの点で物性の許容範囲が広い。このことは、たとえば本発明で利用できる (B) エチレン・ α -オレフィン共重合体のエチレン含量と MR 粘度 (MRV)、エチレン含量と低温貯蔵安定性を表すグラフを作り許容しうる MR 粘度、

低温貯蔵安定性の値に対する使用可能なエチレン含量の範囲を調べ、エチレン・炭素数 3 以上の α -オレフィン 2 元共重合体の使用できるエチレン含量の範囲と比較することで判断することが可能である。

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) 中の組成は、「高分子分析ハンドブック」(日本分析化学会、高分子分析研究懇談会編、紀伊国屋書店発行) に記載の方法に従って ^{13}C -NMR で測定することができる。

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) で 80,000 ~ 400,000 である。重量平均分子量 (M_w) が上記範囲内にあると、粘度指数向上性能 (増粘性の付与性) に優れており、このため特定の潤滑油粘度を得るためのエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) の必要量が少なくて済み、低温時にゼリー化が起こりにくく、また、潤滑油粘度のせん断安定性にも優れた潤滑油組成物を得ることができる。

このうち、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) の重量平均分子量 (M_w) が 250,000 ~ 400,000、好ましくは 260,000 ~ 380,000、より好ましくは 270,000 ~ 350,000 の範囲にある場合には、特に潤滑油の粘度指数を向上させることができる。また、この重量平均分子量 (M_w) が 80,000 以上 250,000 未満、好ましくは 100,000 ~ 240,000、より好ましくは 120,000 ~ 240,000 の範囲にある場合には、特に潤滑油粘度のせん断安定性が良好である。

なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による

測定は、温度：140℃、溶媒：オルトジクロロベンゼンの条件下で行なわれる。

また、エチレン・プロピレン・ α -オレフィン共重合体の分子量分布を示す指標である M_w/M_n (M_w ：重量平均分子量、 M_n ：数平均分子量)は、2.4以下、好ましくは2.2以下であることが望ましい。分子量分布が2.4以下であると、潤滑油粘度のせん断安定性が良好であるので好ましい。

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) の融点 (T_m) は、示差走査型熱量計 (DSC) による測定で、60℃以下であることが好ましい。このような融点であると、低温での貯蔵安定性が低いため好適である。

(i) エチレン含量が60～80重量%にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体の融点 (T_m) は、15～60℃、好ましくは25～50℃、さらに好ましくは、25～45℃の範囲であることが望ましい。

また、(i) エチレン含量が40重量%から60重量%未満であるエチレン・ α -オレフィン共重合の融点 (T_m) は、-20℃以下、好ましくは-25℃以下、さらに好ましくは、-30℃以下であることが望ましい。

融点は、示差走査型熱量計 (DSC) の吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を融点とした。測定は、試料をアルミパンに詰め、10℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、20℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の、すなわち2ndランの吸熱曲線より求めた。

(ii) 炭素数3以上の α -オレフィンがプロピレンである場合、(i)エ

チレン含量 (E : 重量%) と D S C で測定した融点 (T_m : °C) とは、以下の関係式を満たしていることが望ましい。

① (iii) 炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンの炭素数が 12 以上の場合

$$3.31 \times E - 165 \geq T_m \quad \cdots (①-1)$$

$$\text{好ましくは } 3.31 \times E - 170 \geq T_m \quad \cdots (①-2)$$

$$\text{より好ましくは } 3.31 \times E - 171 \geq T_m \quad \cdots (①-3)$$

② (iii) 炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンの炭素数が 6 ~ 11 の場合

$$3.31 \times E - 179 \geq T_m \quad \cdots (②-1)$$

$$\text{好ましくは } 3.31 \times E - 184 \geq T_m \quad \cdots (②-2)$$

$$\text{より好ましくは } 3.31 \times E - 185 \geq T_m \quad \cdots (②-3)$$

③ (iii) 炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンの炭素数が 4, 5 の場合

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad \cdots (③-1)$$

$$\text{好ましくは } 3.31 \times E - 192 \geq T_m \quad \cdots (③-2)$$

$$\text{より好ましくは } 3.31 \times E - 193 \geq T_m \quad \cdots (③-3)$$

上記式は分子内の組成分布の目安であり、(i)エチレン含量と融点との関係が式 (①~③) の範囲にあれば、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) の分子内組成分布が狭いと考えられ、このため、潤滑油の耐寒性が低下したり、高 (i)エチレン含量部分が存在することによる潤滑油の濁り (HAZE) 等の問題を引き起こすことがより少ないので好ましい。

本発明で使用される (i)エチレンと (ii)炭素数 3 以上の α -オレフィンと (iii)炭素数 4 ~ 20 以上の高級 α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、後述するメタロセン化合物と、イオン化イオン性化合物とからなる触媒により (i)エチレンと

(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと(iii)炭素数4～20以上の高級 α -オレフィンとを共重合して得られたものが、分子内組成分布の点から好ましい。

このような本発明に係る潤滑油用粘度調整剤では、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)の ^{13}C -NMRスペクトルにより求められる $S_{\alpha\alpha}$ に対する $S_{\alpha\beta}$ の強度比 $D(S_{\alpha\beta}/S_{\alpha\alpha})$ は、0.5以下であることが望ましい。

この強度比 $D(S_{\alpha\beta}/S_{\alpha\alpha})$ は、0.5以下であるエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を含んでいると、潤滑油の低温での流動性を向上させることができる上に、高温における潤滑特性を向上させることもでき、さらには両者(低温流動性および高温潤滑特性)のバランスに特に優れている。

^{13}C -NMRスペクトルにより求められる $S_{\alpha\beta}$ および $S_{\alpha\alpha}$ は、それぞれエチレンまたは炭素数3以上の α -オレフィン(これは(ii)炭素数3以上の α -オレフィンおよび(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィンに由来のものを含む)から導かれる構成単位中の CH_2 のピーク強度であり、下記に示す位置にある2種の CH_2 を意味している。



^{13}C -NMRによって測定されたスペクトルは、J. C. Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989))に記載された方法に従って、解析され、 $S_{\alpha\beta}$ および $S_{\alpha\alpha}$ が測定される。

強度比Dは、それぞれのピーク部分の積分値（面積）比で算出される。このようにして求められた強度比Dは、一般に α -オレフィンの1, 2付加反応に続いて2, 1付加反応が起こる割合、または α -オレフィンの2, 1付加反応に続いて1, 2付加反応が起こる割合を示す尺度と考えられている。したがってこの強度比D値が大きいほど、 α -オレフィンの結合方向が不規則であること示している。逆にD値が小さいほど、 α -オレフィンの結合方向が規則的であることを示している。

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体（B）は、潤滑油基材に配合されたときに粘度指数の向上効果が大きく、また流動点降下剤の効果が阻害されることもない。

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体（B）を粘度調整剤として用いると、次世代の北米潤滑油規格であるGF-3規格の低温特性の規格を満たしうるような潤滑油を得ることができる。なお、潤滑油がGF-3規格を満たすかどうかは、後述するCCS、MRVを測定することにより判断することが可能である。

このような本発明に係る潤滑油用粘度調整剤として使用されるエチレン・ α -オレフィン共重合体（B）は、(i)エチレンと、(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィンと、必要に応じて他のモノマーをオレフィン重合用触媒の存在下に共重合させることにより得ることができる。

このようなオレフィン重合用触媒としては、ジルコニウム、ハフニウム、チタニウムなどの遷移金属の化合物と、有機アルミニウム化合物（有機アルミニウムオキシ化合物）および／またはイオン化イオン

性化合物とからなる触媒が使用できるが、本発明では、これらのうち、周期表第4族などから選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および／またはイオン化イオン性化合物と、からなるメタロセン系触媒が特に好ましく用いられる。

次に、メタロセン系触媒について説明する。

メタロセン系触媒を形成する周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物は、具体的には、下記一般式(a)で表される。



式(a)中、Mは周期表第4族から選ばれる遷移金属であり、具体的にジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、xは遷移金属の原子価である。

Lは遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、

シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-、i-、sec-、t-、ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、オクチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチル

ヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルブチルシクロペンタジエニル基、エチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基、さらに

インデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

これらのうちでは、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。

一般式(a)で示される化合物が配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLとしては、炭素原子数が1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基 ($-SO_3R^a$)、ハロゲン原子または水素原子（ここで、 R^a はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基またはハロゲン原子またはアルキル基で置換されたアリール基である。）などが挙げられる。

炭素原子数が 1 ～ 12 の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、

メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、

シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、
フェニル基、トリル基などのアリール基、

ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基が挙げられる。

また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基などが挙げられる。

アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられ、

スルホン酸含有基 ($-SO_3R^a$) としては、メタンスルホナト基、p-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、p-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

以下に、M がジルコニウムであり、かつシクロペントジェニル骨格を有する配位子を少なくとも 2 個含むメタロセン化合物を例示する。

ビス (メチルシクロペントジェニル) ジルコニウムジクロリド、

ビス (エチルシクロペントジェニル) ジルコニウムジクロリド、

ビス (n-プロピルシクロペントジェニル) ジルコニウムジクロリド、

ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

ビス（４，５，６，７－テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリドなど。

また上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた化合物を挙げることができる。

また本発明ではメタロセン化合物として下記一般式(b)で表される化合物を用いることもできる。

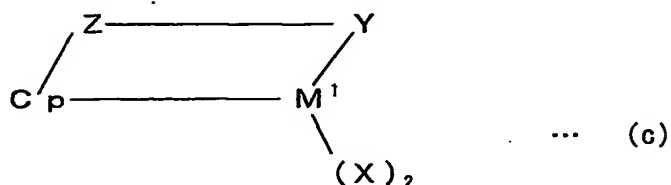


（式中Mは、周期表第４族またはランタニド系列の金属であり、

L^1 は、非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^1 活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、

Xは、それぞれ独立に水素、ハロゲンまたは２０以下の炭素、ケイ素またはゲルマニウムを含有する炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である。）

このような一般式(b)で示される化合物のうちでも、下記一般式(c)で示される化合物が好ましい。



式中、 M^1 はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Xは、上記と同様である。

Cp は M^1 に π 結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基である。

Zは酸素、イオウ、ホウ素または周期表第１４族の元素（たとえば

ケイ素、ゲルマニウムまたは錫)であり、

Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、

ZとYとで縮合環を形成してもよい。

このような一般式(c)で示される化合物としては、具体的に、

[ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン] チタンジクロリド、

[(t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイル] チタンジクロリド、

[ジベンジル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン] チタンジクロリド、

[ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン] ジベンジルチタン、

[ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン] ジメチルチタン、

[(t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイル] ジベンジルチタン、

[(メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイル] ジネオペンチルチタン、

[(フェニルホスフィド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) メチレン] ジフェニルチタン、

[ジベンジル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン] ジベンジルチタン、

[ジメチル (ベンジルアミド) (η^5 -シクロペンタジエニル) シラン] ジ (トリメチルシリル) チタン、

[ジメチル (フェニルホスフィド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン] ジベンジルチタン、

[(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイル] ジベンジルチタン、

[2- η^5 - (テトラメチル-シクロペンタジエニル) -1-メチル-エタノレート (2-)] ジベンジルチタン、

[2- η^5 - (テトラメチル-シクロペンタジエニル) -1-メチル-エタノレート (2-)] ジメチルチタン、

[2- ((4a, 4b, 8a, 9, 9a- η)-9H-フルオレン-9-イル) シクロヘキサノレート (2-)] ジメチルチタン、

[2- ((4a, 4b, 8a, 9, 9a- η)-9H-フルオレン-9-イル) シクロヘキサノレート (2-)] ジベンジルチタンなどが挙げられる。

また上記のような化合物においてチタニウム金属を、ジルコニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた化合物を挙げることができる。

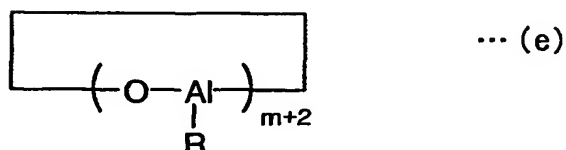
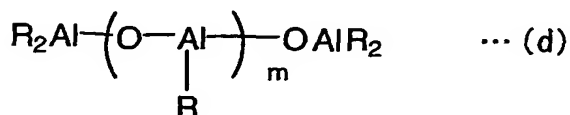
これらのメタロセン化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明では、前記一般式(a)で表されるメタロセン化合物としては、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。また前記一般式(b)または(c)で表されるメタロセン化合物としては、中心の金属原子がチタンであることが好ましい。上記メタロセン化合物のなかでは、一般式(c)で表され、中心の金属原子がチタンである化合物が特に好ましい。

メタロセン系触媒を形成する有機アルミニウムオキシ化合物は、従

来公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノオキサンは、具体的には、下記一般式で表される。



(上記一般式(d)および(e)において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5～40の整数である。)

ここで、このアルミノオキサンは式(OAl(R¹))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OAl(R²))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位[ここで、R¹およびR²はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R¹およびR²は相異なる基を表す]からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

メタロセン系触媒を形成するイオン化イオン性化合物としては、ルイス酸、イオン性化合物などを例示することができる。

ルイス酸としては、BR₃(Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえば

トリフルオロボロン、

トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げる事ができる。

具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえば

トリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、

トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、

トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、

トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、

トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、

トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、

トリプロピルアンモニウムテトラ（o,p-ジメチルフェニル）ホウ素、

トリブチルアンモニウムテトラ（m,m-ジメチルフェニル）ホウ素、

トリブチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）

ホウ素、

トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素などが挙げられる。 N,N-ジアルキルアニリニウム塩としては、たとえば

N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、

N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、

N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえば

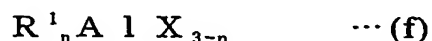
ジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、

ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることもできる。特に、イオン化イオン性化合物がエチレン・ α -オレフィン共重合体（B）の組成分布を制御する点で好適に用いられる。

またメタロセン系触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物および／またはイオン化イオン性化合物とともに、有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(f)で表される化合物が挙げられる。



式中、 R^1 は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。

このような炭素原子数が1～15の炭化水素基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基が挙げられ、具体的

には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などが挙げられる。

このような有機アルミニウム化合物として具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

一般式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。) で表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

トリイソプロペニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミ

ドなどのアルキルアルミニウムジハライド；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなど。

上記のようなメタロセン系触媒の存在下に(i)エチレンと、(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン、必要に応じて他のモノマーを、通常液相で共重合させる。この際、重合溶媒として一般に炭化水素溶媒が用いられるが、プロピレン等の α -オレフィンを用いてもよい。

重合の際に用いられる炭化水素溶媒としては、

ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素およびそのハロゲン誘導体；シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素およびそのハロゲン誘導体；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素およびクロロベンゼンなどのハロゲン誘導体などが用いられる。これら溶媒は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

(i)エチレンと、(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン、必要に応じて他のモノマーは、バッチ法、連続法のいずれの方法でも共重合することができるが、連続法で共重合することが好ましく、特に攪拌層型反応器を用い連続法で共重合することが好ましい。共重合を連続法で実施するに際して、上記メタロセン系触媒は、たとえば以下のような濃度で用いられる。

重合系内のメタロセン化合物の濃度は、通常、 $0.00005 \sim 0.1$ ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは $0.0001 \sim 0.05$ ミリモル／リットルである。また有機アルミニウムオキシ化合物は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比（ $Al / \text{遷移金属}$ ）で、 $1 \sim 10000$ 、好ましくは $10 \sim 5000$ の量で供給される。

イオン化イオン性化合物は、重合系内のメタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比（イオン化イオン性化合物／メタロセン化合物）で、 $0.5 \sim 30$ 、好ましくは $1 \sim 25$ の量で供給される。

また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、通常、約 $0 \sim 5$ ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは約 $0 \sim 2$ ミリモル／リットルとなるような量で用いられる。

上記のようなメタロセン系触媒の存在下に、(i)エチレンと、(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン、必要に応じて他のモノマーを共重合させる場合には、共重合反応は、通常、温度が $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ で、圧力が0を超えて $80 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以下、好ましくは0を超えて $50 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以下の条件下に行なわれる。上記重合条件は、連続重合法では一定であることが好ましい。

反応時間（共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間）は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常、5分～5時間、好ましくは10分～3時間である。

(i)エチレンと、(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン、必要に応じて他のモノマーは、上述のような特定組成のエチレン・ α -オレフィン系共重合体を得られるような量で重合系に供給される。さらに共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

上記のようにして(i)エチレンと、(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン、必要に応じて他のモノマーを共重合させると、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、通常これを含む重合液として得られる。この重合液は、常法により処理され、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)が得られる。

潤滑油組成物

本発明に係る潤滑油組成物は、潤滑油基材(A)と前記したエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有する潤滑油組成物、または潤滑油基材(A)と前記したエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)と流動点降下剤(C)とを含有する潤滑油組成物である。

まず本発明に係る潤滑油組成物を形成する各成分について説明する。

(A) 潤滑油基材

本発明で用いられる潤滑油基材としては、鉱物油、およびポリ α -オレフィン、ポリオールエステル、ジオクチルフタレート、ジオクチルセバケート等のジエステル類、ポリアルキレングリコール等の合成油が挙げられ、鉱物油または鉱物油と合成油とのブレンドが好ましく用いられる。鉱物油は一般に脱ワックス等の精製工程を経て用いられ、

精製の仕方により幾つかの等級があるが、一般に0.5～10%のワックス分を含む鉱物油が使用される。たとえば、水素分解精製法で製造された流動点の低い、粘度指数の高い、イソパラフィンを主体とした組成の高度精製油を用いることもできる。また40℃における動粘度が10～200 cStのものが一般的に使用される。

(B) エチレン・ α -オレフィン共重合体

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)として、上記した潤滑油用粘度調整剤であるエチレン・ α -オレフィン共重合体を使用される。

すなわち、(i)エチレンと、(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィンであって、前記炭素数3以上の α -オレフィンより炭素数が1以上大きい高級 α -オレフィンとの共重合体であって、

下記(1)～(2)の特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)が使用される。

(1) (i)エチレン含量が40～80重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が15～59重量%、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン含量が0.1～25重量%であり(合計で100重量%)、

(2)GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)が80,000～400,000である。

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、(3)M_w/M_nが2.4以下であるものが好ましい。

また、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、(4)DSCで測定した融点(T_m)が60℃以下であることが好ましい。

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) を構成する(ii)炭素数 3 以上の α -オレフィンは、プロピレンが好ましい。また、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) を構成する(iii)高級 α -オレフィンの炭素数が 6 ~ 20 の範囲にあるものが好ましい。

特にエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) として、前述のような(i)エチレン含量が 60 ~ 80 重量%、(ii)炭素数 3 以上の α -オレフィン含量が 18 ~ 34 重量%、(iii)炭素数 4 ~ 20 の高級 α -オレフィン含量が 0.5 ~ 20 重量%であるものが好適である。

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、

(ii)炭素数 3 以上の α -オレフィンがプロピレンである場合、(i)エチレン含量 (E : 重量%) と DSC で測定した融点 (T_m : °C) とは、以下の関係式を満たしていることが望ましい。

① (iii)炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンの炭素数が 12 以上の場合

$$3.31 \times E - 165 \geq T_m \quad \cdots (①-1)$$

$$\text{好ましくは } 3.31 \times E - 170 \geq T_m \quad \cdots (①-2)$$

$$\text{より好ましくは } 3.31 \times E - 171 \geq T_m \quad \cdots (①-3)$$

② (iii)炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンの炭素数が 6 ~ 11 の場合

$$3.31 \times E - 179 \geq T_m \quad \cdots (②-1)$$

$$\text{好ましくは } 3.31 \times E - 184 \geq T_m \quad \cdots (②-2)$$

$$\text{より好ましくは } 3.31 \times E - 185 \geq T_m \quad \cdots (②-3)$$

③ (iii)炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンの炭素数が 4, 5 の場合

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad \cdots (③-1)$$

$$\text{好ましくは } 3.31 \times E - 192 \geq T_m \quad \cdots (③-2)$$

$$\text{より好ましくは } 3.31 \times E - 193 \geq T_m \quad \cdots (③-3)$$

また、このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体（B）は、 ^{13}C -NMR スペクトルにより求められる $S_{\alpha\alpha}$ に対する $S_{\alpha\beta}$ の強度比 D ($S_{\alpha\beta}/S_{\alpha\alpha}$) は、0.5 以下であることが望ましい。

（C）流動点降下剤

本発明で用いられる流動点降下剤としては、アルキル化ナフタレン、メタクリル酸アルキルの（共）重合体、アクリル酸アルキルの（共）重合体、フマル酸アルキルと酢酸ビニルの共重合体、 α -オレフィン重合体、 α -オレフィンとスチレンの共重合体等が挙げられるが、中でも、メタクリル酸アルキルの（共）重合体、アクリル酸アルキルの（共）重合体が好適に用いられる。

潤滑油組成物

本発明に係る第1の態様の潤滑油組成物は、上述したような潤滑油基材（A）とエチレン・ α -オレフィン共重合体（B）とを含有し、該潤滑油組成物中にエチレン・ α -オレフィン共重合体が1～30重量%、好ましくは1～20重量%、より5～10重量%の量で含有されている（残分は潤滑油基材（A）および後述の配合剤）。

このような潤滑油組成物は、温度依存性が小さく低温特性に優れる。この潤滑油組成物は、場合によってはそのまま潤滑油用途に使用することができ、またこの潤滑油組成物にさらに潤滑油基材、流動点降下剤などを配合して潤滑油用途に使用することもできる。

また、本発明に係る第2の態様の潤滑油組成物は、上述したような潤滑油基材（A）とエチレン・ α -オレフィン共重合体（B）とともに、流動点降下剤（C）とを含有している。このような潤滑油組成物中に、エチレン・ α -オレフィン共重合体（B）が0.1～5重量%、

好ましくは0.2～1.5重量%、さらに好ましくは0.25～1.5重量%、特に好ましくは0.30～1.5重量%の量で含有され、流動点降下剤(C)が0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%、さらに好ましくは0.1～2重量%、最も好ましくは0.2～1.5重量%の量で含有されている(残分は潤滑油基材(A)および後述の配合剤)。このような本発明第2の潤滑油組成物において、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)の量が0.1重量%以上であると、粘度向上の効果が得られ、また、共重合体(B)は組成分布を有するため、流動性降下剤(C)の効果を阻害する成分を含むことがあるが、共重合体(B)の配合量が5重量%以下であると、流動点降下剤(C)の効果を阻害することがないため好ましく、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)の量が上述の範囲にある場合には、粘度向上効果に優れ、かつ低温での流動性が良好な潤滑油組成物を得ることができる。

このような潤滑油組成物は、粘度の温度依存性が小さく、かつエチレン・ α -オレフィン共重合体と流動点降下剤との相互作用による流動点の上昇が少なく、あらゆるせん断速度領域で低温特性に優れており、省燃費性にも優れている。またこのような潤滑油組成物は高温特性に優れており、良好な潤滑性能を示す。

また本発明に係る潤滑油組成物は、潤滑油基材(A)、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)および流動点降下剤(C)以外に、メタクリル酸アルキルの(共)重合体、水添SBR、SEBSなどの粘度指数向上効果を有する配合剤、清浄剤、錆止め添加剤、分散剤、極圧剤、消泡剤、酸化防止剤、金属不活性化剤などの配合剤を配合して、

もよい。

本発明に係る潤滑油組成物は、従来公知の方法で、潤滑油基材（A）にエチレン・ α -オレフィン共重合体（B）および必要に応じて配合剤を混合または溶解するか、または潤滑油基材（A）にエチレン・ α -オレフィン共重合体（B）および流動点降下剤（C）、さらに必要に応じてその他の配合剤を混合または溶解することにより調製することができる。

発明の効果

本発明に係る潤滑油用粘度調整剤を使用することによって、低温特性、酸化安定性、高温での潤滑性および省燃費性に優れた潤滑油組成物を得ることができる。

このような潤滑油組成物は低温特性に優れるとともに、低温で潤滑油組成物自体がゼリー状となることもなく取扱い性に優れている。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお本実施例において各種物性は以下のようにして測定した。

エチレン・ α -オレフィン共重合体の組成

日本電子（株）製のLA500型核磁気共鳴装置を用い、オルトジクロルベンゼンとベンゼン-d₆との混合溶媒（オルトジクロルベンゼン／ベンゼン-d₆＝3／1～4／1（体積比））中、120℃、パルス幅45°パルス、パルス繰返し時間5.5秒で測定した。

100℃での粘度（K.V.）

A S T M D 4 4 5に基づいて測定を行なった。なお本実施例ではK.V.が $10\text{ mm}^2/\text{秒}$ 程度となるように調整した。

Cold Cranking Simulator (C C S)

A S T M D 2 6 0 2に基づいて測定を行なった。C C Sはクランク軸における低温での摺動性（始動性）の評価に用いられ、値が小さい程、潤滑油の低温特性がよいことを示す。

Mini-Rotary Viscometer (M R V)

A S T M D 3 8 2 9、D 4 6 8 4に基づいて測定を行なった。M R Vはオイルポンプが低温でポンピングを行なうための評価に用いられ、値が小さい程、潤滑油の低温特性がよいことを示す。

Shear Stability Index (S S I)

A S T M D 3 9 4 5に基づいて測定を行なった。S S Iは潤滑油中の共重合体成分が摺動下でせん弾力を受け分子鎖が切断することによる動粘度の損失の尺度であり、S S Iが大きい値である程、動粘度の損失が大きいことを示す。

High Temperature High Shear Viscosity (H T H S)

A S T M D 4 6 2 4に基づいて、 $150^\circ\text{C}/10^6\text{ s}^{-1}$ 測定を行なった。H T H Sは高温、高せん断下での、潤滑油性能の評価に用いられ、H T H S値が大きい程、高温での潤滑油性能がよいことを示す。

低温流動性

－ 18°C で2週間冷却した後の流動性（外観）を観察し、以下のよう
に評価した。

- 1：流動し、ゼリー状の部分がない。
- 2：流動するが、一部ゼリー状の部分がある。

3 : 全体がゼリー状となっている。

低温で使用する際には、一部ゼリー状の部分が存在しないことが目詰まりなどの点からみて、特に好ましい。

重合例 1

[オレフィン系共重合体の合成]

充分に、窒素置換した容量 2 リットルの攪拌翼付オートクレーブ (S U S 製) に、23℃でヘプタン 900 m l を挿入した。このオートクレーブに、攪拌翼を回し、かつ氷冷しながらプロピレン 4.5 N l、水素 90 m l を導入した。次にオートクレーブを 70℃まで加熱し、更に、全圧が 6 K G となるようにエチレンで加圧した。オートクレーブの内圧が 6 K G になった所で、トリイソブチルアルミニウム (T I B A) の 1.0 ミリモル / m l ヘキサン溶液 1.0 m l を窒素で圧入した。続いて、予め調製しておいた、トリフェニルカルベニウム (テトラキスペンタフルオロフェニル) ボレートを B 換算で 0.016 ミリモル、[ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン] チタンジクロリドを 0.0004 ミリモルの量で含むトルエン溶液 3 m l を、窒素でオートクレーブに圧入し重合を開始した。その後、5 分間、オートクレーブを内温 70℃になるように温度調製し、かつ圧力が 6 k g となるように直接的にエチレンの供給を行なった。重合開始 5 分後、オートクレーブにポンプでメタノール 5 m l を挿入し重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液に 3 リットルのメタノールを攪拌しながら注いだ。得られた溶媒を含む重合体を 130℃、13 時間、600 torr で乾燥して 32 g のエチレン・プロピレン共重合体を得た。得られた

ポリマーの性状を表 1 に示す。

重合例 2

プロピレン仕込み量を 3.5 N l とし、さらに 5 g の 1-ブテンを添加した以外は、実施例 1 と同様にして重合を行ない、26 g のポリマーを得た。得られたポリマーの性状を表 1 に示す。

重合例 3

プロピレン仕込量を 4.0 N l とし、さらに 5 g の 1-オクテンを添加した以外は、実施例 1 と同様にして重合を行ない、38 g のポリマーを得た。得られたポリマーの性状を表 1 に示す。

重合例 4

プロピレン仕込量を 3.5 N l とし、さらに 10 g の 1-オクテンを添加した以外は、実施例 1 と同様にして重合を行ない、22 g のポリマーを得た。得られたポリマーの性状を表 1 に示す。

重合例 5

プロピレン仕込量を 3.5 N l とし、さらに 12 g のオクタデセンを添加した以外は、実施例 1 と同様にして重合を行ない、21 g のポリマーを得た。得られたポリマーの性状を表 1 に示す。

表 1<エチレン・プロピレン共重合体の性状>

| ポリマー性状 | 重合例 1 | 重合例 2 | 重合例 3 | 重合例 4 | 重合例 5 |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| エチレン含量(重量%) | 73.0 | 73.5 | 72.3 | 70.7 | 66.3 |
| プロピレン含量(重量%) | 27.0 | 21.2 | 24.6 | 20.0 | 21.2 |
| ブテン含量(重量%) | — | 5.3 | — | — | — |
| オクテン含量(重量%) | — | — | 3.1 | 8.3 | — |
| オクタデセン含量(重量%) | — | — | — | — | 12.5 |
| Mw(PS換算) × 10000 | 31.8 | 30.9 | 30.2 | 29.6 | 29.3 |
| Mw/Mn | 1.9 | 2.0 | 1.9 | 2.0 | 2.0 |
| Tm (°C) | 46.9 | 47.8 | 46.0 | 47.1 | 47.5 |
| Sαβ/Sαα (%) | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |

いずれの共重合体も融点を、同程度にそろえた。

実施例 1 ～ 4

潤滑油基材として、鉱油 100 ニュートラル／鉱油 150 ニュートラル（ESSO 社製）＝80／20 の混合油を 89.04 重量％、粘度指数向上剤（粘度調整剤）として重合例 2 ～ 5 で得られたポリマーを 0.46 重量％、流動点降下剤としてアクループ 133（三洋化成社製）を 0.5 重量％、清浄分散剤（ルブリゾール社製）を 10 重量部用いて、潤滑油を調製した。得られた潤滑油の性能評価と低温時の流動性の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

比較例 1

潤滑油基材として、鉱油 100 ニュートラル／鉱油 150 ニュートラル（ESSO 社製）＝80／20 の混合油と、粘度指数向上剤として重合例 1 で得られたポリマーとを表 2 に示した割合で使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして潤滑油を調製した。得られた各潤滑

油の性能評価と低温時の流動性の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

表 2 <潤滑油の配合および性状>

| | 比較例 1 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 配合した重合体の種類 | 重合例 1 | 重合例 2 | 重合例 3 | 重合例 4 | 重合例 5 |
| 配合(重量%) | | | | | |
| 潤滑油基材 | 89.04 | 89.04 | 89.04 | 89.04 | 89.04 |
| 清浄分散剤 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 流動点降下剤 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 共重合体 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.46 |
| 潤滑油性能 | | | | | |
| K.V.@100°C (mm ² /s) | 10.16 | 10.14 | 10.13 | 10.11 | 10.11 |
| SSI | 48.0 | 47.0 | 47.0 | 46.0 | 46.0 |
| CCS | 2780 | 2770 | 2790 | 2760 | 2750 |
| MRV | 23200 | 23100 | 23200 | 22900 | 22800 |
| 低温流動性 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |

表 2 から明らかなように、潤滑油用粘度調整剤として特定のエチレンとプロピレンと炭素数 4 ～ 20 の高級 α -オレフィンとの共重合体を使用した組成物は、エチレンとプロピレンととの共重合体を潤滑油用粘度調整剤として使用した組成物と比較して、低温で潤滑油組成物自体がゼリー状となることもなく、目詰まりがなく、給油性に優れている。

なお、潤滑油組成物においては、CCS 粘度、MRV 粘度といった低温特性をできる限りよくすることが望まれている。このためたとえ

ば、潤滑油用基油の精製度を上げることで、CCS粘度をたとえば測定値で10程度、MRV粘度をたとえば測定値で100程度高めることも可能であるが、このためにはコストがかかる。

これに対して、本発明の手法によれば、このようなCCS粘度、MRV粘度の向上をコストのかかる手法を用いずに達成すること可能であり、非常に意味がある。

請求の範囲

1. (i)エチレンと、(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィンであって、前記炭素数3以上の α -オレフィンより炭素数が1以上大きい高級 α -オレフィンとの共重合体であって、

下記(1)～(2)の特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)からなることを特徴とする潤滑油用粘度調整剤；

(1)(i)エチレン含量が40～80重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が15～59重量%、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン含量が0.1～25重量%であり(合計で100重量%)、

(2)GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)が80,000～400,000である。

2. 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)の(3) M_w/M_n (M_n ：数平均分子量)が2.4以下であることを特徴とする請求項1に記載の潤滑油用粘度調整剤。

3. 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)の(4)DSCで測定した融点(T_m)が60℃以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の潤滑油用粘度調整剤。

4. (ii)炭素数3以上の α -オレフィンがプロピレンであることを特徴する請求項1～3のいずれかに記載の潤滑油用粘度調整剤。

5. (iii)高級 α -オレフィンの炭素数が6～20の範囲にあるものであることを特徴する請求項1～4のいずれかに記載の潤滑油用粘度調整剤。

6. 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、

(1)(i)エチレン含量が60～80重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が18～34重量%、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン含量が0.5～20重量%であることを特徴する請求項1～5のいずれかに記載の潤滑油用粘度調整剤。

7. (A)潤滑油基材と、

(B) (i)エチレンと、(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィンであって、前記炭素数3以上の α -オレフィンより炭素数が1以上大きい高級 α -オレフィンとの共重合体であって、下記(1)～(2)の特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体とを含み、かつ

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を1～30重量%の割合で含有することを特徴とする潤滑油組成物；

(1)(i)エチレン含量が40～80重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が15～59重量%、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン含量が0.1～25重量%であり(合計で100重量%)、

(2)GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が80,000～400,000である。

8. (A) 潤滑油基材と、

(B) (i)エチレンと、(ii)炭素数3以上の α -オレフィンと、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィンであって、前記炭素数3以上の α -オレフィンより炭素数が1以上大きい高級 α -オレフィンとの共重合体であって、下記(1)～(2)の特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体と、

(C) 流動点降下剤を含み、かつ

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を0.1～5重量%、
(C) 流動点降下剤を0.05～5重量%の割合で含有することを特徴とする潤滑油組成物；

(1) (i)エチレン含量が40～80重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が15～59重量%、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン含量が0.1～25重量%であり(合計で100重量%)、

(2) GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が80,000～400,000である。

9. (B) 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体の(3) Mw/Mn (Mn：数平均分子量)が2.4以下であることを特徴とする請求項7または8に記載の潤滑油組成物。

10. (B) 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体の(4) DSCで測定した融点(Tm)が60℃以下であることを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の潤滑油組成物。

11. (ii)炭素数3以上の α -オレフィンがプロピレンであることを特徴する請求項7～10のいずれかに記載の潤滑油組成物。

12. (iii)高級 α -オレフィンの炭素数が6～20の範囲にあるものであることを特徴する請求項7～11のいずれかに記載の潤滑油組成物。

13. 前記(B)エチレン・ α -オレフィン共重合体は、

(1)(i)エチレン含量が60～80重量%、(ii)炭素数3以上の α -オレフィン含量が18～34重量%、(iii)炭素数4～20の高級 α -オレフィン含量が0.5～20重量%であることを特徴する請求項7～12のいずれかに記載の潤滑油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10M143/00, // C10N30:02, C10N30:08, C10N40:25, C08F210/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10M101/00-C10M177/00, C10N10:00-C10N80:00, C08F4/60-C08F4/70, C08F6/00-C08F246/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2001 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2001 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2001 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | US, 3697429, A (Esso Research and Engineering Company), 10 October, 1972 (10.10.72), Claims; column 2, lines 45 to 56; column 4, lines 51 to 67; column 8, lines 30 to 33; tables 2, 3 & JP, 47-177, A & DE, 126952, A & FR, 2093989, A & GB, 1337475, A | 1-13 |
| P,X | JP, 2000-198892, A (Mitsui Chemicals Ltd.), 18 July, 2000 (18.07.00), Claims; Par. Nos. [0094] to [0095] (Family: none) | 1-5, 7, 9-12 |
| P,X | JP, 2000-191857, A (Mitsui Chemicals Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims; Par. No. [0179] (Family: none) | 1-5, 7, 9-12 |
| P,X | JP, 2000-191855, A (Mitsui Chemicals Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims; Par. No. [0176] (Family: none) | 1-5, 7, 9-12 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 June, 2001 (28.06.01)Date of mailing of the international search report
10 July, 2001 (10.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03894

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 8-3011934, A (Showa Denko K.K.), 19 November, 1996 (19.11.96), the whole document (Family: none) | 1-13 |
| A | EP, 129414, A1 (Esso Research and Engineering Company), 27 December, 1984 (27.12.84), the whole document & JP, 60-350009, A & JP, 6-41239, A & US, 4540753, A & US, 4792595, A & US, 4959436, A & DE, 3483497, A | 1-13 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C10M143/00, // C10N30/02, C10N30/08, C10N40/25, C08F210/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C10M101/00-C10M177/00, C10N10/00-C10N80/00,
C08F4/60-C08F4/70, C08F6/00-C08F246/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922年-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971年-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994年-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996年-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | US. 3697429, A (Esso Research and Engineering Company), 10. Oct. 1972 (10. 10. 72), 特許請求の範囲、2欄45-56行、4欄51-67行、8欄30-33行、 表2、表3 &JP. 47-177, A &DE. 126952, A &FR. 2093989, A &GB. 1337475, A | 1-13 |
| P, X | JP. 2000-198892, A (三井化学株式会社), 18. 7月. 2000 (18. 07. 00), 特許請求の範囲、【0094】-【0095】 (ファミリーなし) | 1-5, 7, 9-12 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 06. 01

国際調査報告の発送日

10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 耕一郎



4V 9636

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| P, X | JP, 2000-191857, A (三井化学株式会社), 11. 7月. 2000 (11. 07. 00), 特許請求の範囲, 【0179】 (ファミリーなし) | 1-5, 7, 9-12 |
| P, X | JP, 2000-191855, A (三井化学株式会社), 11. 7月. 2000 (11. 07. 00), 特許請求の範囲, 【0176】 (ファミリーなし) | 1-5, 7, 9-12 |
| A | JP, 8-301934, A (昭和電工株式会社), 19. 11月. 1996 (19. 11. 96), 文献全体 (ファミリーなし) | 1-13 |
| A | EP, 129414, A1 (Esso Research and Engineering Company), 27. 12月. 1984 (27. 12. 84), 文献全体 &JP, 60-350009, A &JP, 6-41239, A &US, 4540753, A &US, 4792595, A &US, 4959436, A &DE, 3483497, A | 1-13 |